

IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Inventor :Kenichi KOYANAGI, et al.
Filed :Concurrently herewith
For :METHOD FOR FORMING A....
Serial Number :Concurrently herewith

March 24, 2004

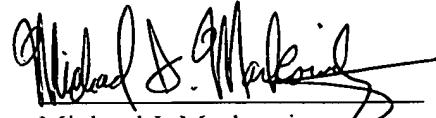
Commissioner for Patents
P.O. Box 1450
Alexandria, VA 22313-1450

PRIORITY CLAIM AND
SUBMISSION OF PRIORITY DOCUMENT

SIR:

Applicant hereby claims priority under 35 USC 119 from **Japanese** patent application number **2003-087577** filed **March 27, 2003**, a copy of which is enclosed.

Respectfully submitted,



Michael I. Markowitz
Reg. No. 30,659

Customer Number:
026304
Docket No.: NECN 21.087

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 3月27日
Date of Application:

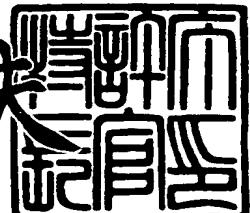
出願番号 特願2003-087577
Application Number:
[ST. 10/C] : [JP2003-087577]

出願人 エルピーダメモリ株式会社
Applicant(s):

2004年 3月 2日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

今井 康夫



【書類名】 特許願
【整理番号】 22310322
【提出日】 平成15年 3月27日
【あて先】 特許庁長官 太田 信一郎 殿
【国際特許分類】 H01L 21/316
【発明の名称】 金属酸化膜の形成方法
【請求項の数】 13
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2-2-1 エルピーダメモリ株式
会社内
【氏名】 小柳 賢一
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区八重洲 2-2-1 エルピーダメモリ株式
会社内
【氏名】 佐久間 浩
【特許出願人】
【識別番号】 500174247
【氏名又は名称】 エルピーダメモリ株式会社
【代理人】
【識別番号】 100096231
【弁理士】
【氏名又は名称】 稲垣 清
【電話番号】 03-5295-0851
【手数料の表示】
【予納台帳番号】 029388
【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
【物件名】 明細書 1
【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 0117862

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 金属酸化膜の形成方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 下地膜の表面に所定の金属の酸化物から成る金属酸化膜を形成する方法であって、

前記下地膜の表面に、酸素を含まない前記所定の金属の化合物を金属ソースとして供給し、前記所定の金属の单原子層を形成する第1の工程と、

CVD法を利用して、前記单原子層の表面に前記所定の金属の酸化物から成る金属酸化膜を堆積する第2の工程とを有することを特徴とする金属酸化膜の形成方法。

【請求項 2】 前記第1の工程に先立って、前記下地膜の表面に酸化性ガスを供給する第3の工程を有する、請求項1に記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 3】 前記酸化性ガスが加熱されたH₂Oである、請求項2に記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 4】 前記酸化性ガスが、O₂、活性酸素、オゾン、及びN₂Oから成る群から選択されるガスを1種類以上含む、請求項2に記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 5】 前記第1の工程に先立って、前記下地膜の表面に弗酸を供給する第4の工程を有する、請求項1に記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 6】 前記金属ソースが、TaCl₅、TaF₅、及びTa(N(C₂H₅)₂)₃から成る群から選択される化合物を1種類以上含み、前記金属酸化膜が酸化タンタルである、請求項1～5の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 7】 前記金属ソースが、Al(CH₃)₃を含み、前記金属酸化膜が酸化アルミニウムである、請求項1～5の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 8】 前記金属ソースが、TiCl₄、又は、Ti(N(CH₃)₂)₄を含み、前記金属酸化膜が酸化チタンである、請求項1～5の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項 9】 前記金属ソースが、Hf(N(CH₃)₂)₄、Hf(N(C₂

$H_5) - (CH_3)_4$ 、及び $Hf(N(C_2H_5)_2)_4$ から成る群から選択される化合物を1種類以上含み、前記金属酸化膜が酸化ハフニウムである、請求項1～5の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項10】 前記金属ソースが NbC_{15} 、 NbF_5 、及び $Nb(N(C_2H_5)_2)_3$ から成る群から選択される化合物を1種類以上含み、前記金属酸化膜が酸化ニオブである、請求項1～5の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項11】 前記第1の工程と前記第2の工程との間に、酸化性ガスを前記単原子層の表面に供給する工程を更に有する、請求項1～10の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項12】 前記下地膜が、シリコン基板、ポリシリコン膜、シリコン窒化膜、又は、金属膜である、請求項1～11の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【請求項13】 前記下地膜が容量素子の下部電極であり、前記金属酸化膜が容量絶縁膜であり、更に、該容量絶縁膜上に容量素子の上部電極が形成される、請求項1～12の何れかに記載の金属酸化膜の形成方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、金属酸化膜の形成方法に関し、特に、良好な段差被覆性と膜質とを有する金属酸化膜をスループット高く形成する、金属酸化膜の形成方法に関する。

【0002】

【従来の技術】

近年のDRAMの高集積化に伴って、容量素子の微細化も進んでいる。容量絶縁膜としては、窒化シリコン膜が一般的に用いられており、構造を複雑化して表面積を増やすことにより、容量不足の解消を図っている。しかし、微細化と表面積の増加とはトレードオフの関係にあり、窒化シリコン膜を容量絶縁膜として利用する限りは、容量素子における静電容量の大きな増加は望めない。そこで、DRAM用の容量絶縁膜として、高誘電体材料が求められており、特に酸化タンタ

ル膜は以前から有望視され、広く研究されている。これは、窒化シリコン膜の比誘電率が7程度であるのに対して、酸化タンタル膜の比誘電率は25以上あるため、3倍以上の容量増加が期待できるからである。

【0003】

従来、容量絶縁膜の形成には、CVD法が用いられている。CVD法では、反応チャンバ内に容量絶縁膜を成長させる基板を設置し、基板温度を所定の値に保持しつつ、金属化合物ガスとO₂ガスとを同時に供給し、基板上で反応させて容量絶縁膜を成長させる。例えば、酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜を形成する場合には、金属ソースとしてのTa(OC₂H₅)₅ガスとO₂ガスとを同時に供給する。CVD法は、簡易でかつ高速の容量絶縁膜の成膜を可能にしている。

【0004】

しかし、CVD法では、下地膜の構造が複雑であると膜厚の均一性が劣化するという問題がある。例えば容量素子では、一般に静電容量を増加させるために複雑な段差構造を有する下地膜上に容量絶縁膜を形成する。このような下地膜上で、反応速度を高くしつつCVD成長を行うと、膜厚の均一性が悪くなり、下地膜の段差部分で膜厚のむらが顕著になる。つまり、段差被覆性が低くなる。また、これを回避するために反応速度を低くしつつCVD成長を行うと、膜厚の均一性は高まるものの、不純物が除去され難くなるので、膜中の不純物濃度が高まると共に膜の密度が下がり、膜質を低下させる。

【0005】

また、CVD法で容量絶縁膜を成長させる場合に、下地膜が容量絶縁膜と大きく材質が異なると、インキュベーションタイムが不可避である。つまり、容量絶縁膜の形成に際して、先ず下地膜上に点在して核が形成され、形成された核の周りに容量絶縁膜が成長する。このため、核の近傍領域とそれ以外の領域との間で、形成される容量絶縁膜の膜厚は不均一なものとなり、前述の段差被覆性を一層低下させ、欠陥の原因となる。インキュベーションタイムを短くすれば、均一な膜厚は可能であるが、この場合、下地膜の材質が限定されるという問題がある。

【0006】

上記問題に対して、特許文献1は、酸化タンタル膜などの高誘電率（高k）誘

電体からなる容量絶縁膜の形成に際して、1原子層（1分子層）づつ成膜を行うことにより所望の膜を形成する単原子層成長（A L D : Atomic Layer Deposition）法を用いる方法を提案している。図7は、特許文献1に記載の方法により、酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜の形成手順を示すフローチャートである。

【0007】

特許文献1によれば、酸化タンタル膜の形成にあたっては、シリコン基板を反応チャンバ内に設置し、基板温度を300°C程度に設定し、先ず、反応チャンバにH₂Oガスなどの酸化性ガスを供給して、シリコン基板の表面を酸化する（ステップA1）。これにより、シリコン基板表面にOH基が結合する。この際に、OH基はシリコン基板表面の結合子と化学的に結合するので、過剰なH₂Oガスを供給しても1分子層のOH基しか形成されない。その後、反応チャンバにN₂ガスを供給して、未反応のH₂Oガスを反応チャンバからパージし（ステップA2）、次いで、真空引きを行う（ステップA3）。

【0008】

次に、反応チャンバ内にTaC₁₅ガスを供給する（ステップA4）。これにより、シリコン基板表面に結合したOH基のH原子と、TaC₁₅ガスのTaC₁₄基とが置換し、シリコン基板表面にO原子と結合した单層のTaC₁₄層が形成される。続いて、反応チャンバにN₂ガスを供給して、未反応のTaC₁₅ガスを反応チャンバからパージし（ステップA5）、真空引きを行う（ステップA6）。

【0009】

次いで、反応チャンバにH₂Oガスを供給する（ステップA7）。これにより、シリコン基板表面のTaC₁₄基中のC1が、供給されたH₂OガスのOH基によって置換される。続いて、反応チャンバにN₂ガスを供給して、未反応のH₂Oガスを反応チャンバからパージし（ステップA8）、真空引きを行う（ステップA9）。

【0010】

ステップA4及びステップA7では、それぞれシリコン基板表面における置換反応を利用して成長させるので、ステップA4からステップA9を1サイクルと

して1分子層の酸化タンタル膜を成長させることができる。そして、このサイクルを酸化タンタル膜が所望の膜厚に達するまで繰り返すことによって、酸化タンタル (Ta_2O_5) 膜からなる容量絶縁膜を形成することができる。

【0011】

【特許文献1】

特開2002-164348号公報

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

前述のように、ALD法を用いて容量絶縁膜を形成する場合には、シリコン基板上に1分子層毎の酸化タンタル膜を成長させていくことができるので、CVD法のような核形成が不要であり、膜厚が均一で、良好な段差被覆性及び膜質を有する容量絶縁膜を形成できる。

【0013】

しかし、ALD法によると、酸化タンタル膜を1分子層毎に成長させるので、成長に多くの時間がかかるという問題がある。例えば5nmの酸化タンタル膜を形成する場合には、ステップA4からステップA9を1サイクルとして、1サイクル当たり1分程度の成長時間を要し、トータルでは50分程度の時間を必要とする。ここで、ステップA4からステップA9までの各サイクルの時間を短くすると以下のような問題が生ずる。

【0014】

即ち、ステップA4において $TaCl_5$ ガス（金属化合物ガス）の供給時間が不足すると、単層の $TaCl_4$ 層を均一に形成できないので、形成される酸化タンタル層の膜厚及び膜質が不均一になると同時に、膜密度が低下し、その電気特性が劣化する。また、ステップA7において H_2O ガス（酸化性ガス）の供給時間が不足すると、単層の $TaCl_4$ 層中の不純物の除去、及び表面の酸化処理が十分に行えず、形成される酸化タンタル膜の膜質及び電気特性が劣化する。

【0015】

従って、ALD法により良質な容量絶縁膜を成長させるには、CVD法により同じ膜厚の容量絶縁膜を成長させるのに必要な時間（2分程度）に比較して、非

常に多くの時間を必要とする。このため、ALD法により容量絶縁膜を形成する方法は、スループットが低く、実用的ではなかった。

【0016】

また、ALD法により容量絶縁膜を形成する際には、TaCl₅ガス（金属化合物ガス）とH₂Oガス（酸化性ガス）とを1分子層成長毎に交互に供給し、次いでN₂ガスなどの不活性ガスを供給して残留ガスをバージして、真空引きをしなければならないので、多数回のバルブ動作を必要とし、操作が煩雑であるという問題もある。

【0017】

本発明は、上記問題点を解消し、良好な段差被覆性と膜質とを有する金属酸化膜をスループット高く形成する、金属酸化膜の形成方法を提供することを目的とする。

【0018】

【課題を解決するための手段】

上記目的を達成するために、本発明の金属酸化膜の形成方法は、下地膜の表面に所定の金属の酸化物から成る金属酸化膜を形成する方法であって、

前記下地膜の表面に、酸素を含まず前記所定の金属の化合物を含む金属ソースを供給し、前記所定の金属の単原子層を形成する第1の工程と、

CVD法を利用して、前記単原子層の表面に前記所定の金属の酸化物から成る金属酸化膜を堆積する第2の工程とを有することを特徴としている。

【0019】

本発明の金属酸化膜の形成方法によれば、第2の工程で、第1の工程で形成された所定の金属の単原子層（シード層）の表面に、シード層と同じ材質を有する金属酸化膜（バルク層）を堆積するので、核の形成を要することなくバルク層の堆積が可能となり、良好な段差被覆性及び膜質を有する金属酸化膜を形成できる。また、シード層の形成にのみALD法と同様の方法を用い、バルク層の成長には、CVD法を用いて金属酸化膜を成長させるので、上記特性を有する金属酸化膜をスループット高く形成できる。

【0020】

本発明の好適な実施態様では、前記第1の工程に先立って、前記下地膜の表面に酸化性ガスを供給する第3の工程を有する。或いは、前記第1の工程に先立つて、前記下地膜の表面に弗酸を供給する第4の工程を有する。これにより、下地膜の表面が酸化され、第1の工程で金属ソースを供給した際に、金属ソースと酸化された下地膜の表面とが結合し易くなるので、容易にシード層を形成することができる。

【0021】

本発明は、好適には、前記酸化性ガスが加熱されたH₂Oである。この場合、酸化により下地膜の表面にOH基が結合する。或いは、前記酸化性ガスが、O₂、活性酸素、オゾン、及びN₂Oから成る群から選択されるガスを1種類以上含む。この場合、酸化により下地膜の表面にO原子が結合する。

【0022】

本発明の好適な実施態様では、前記金属ソースが、TaCl₅、TaF₅、及びTa(N(C₂H₅)₂)₃からなる群から選択される化合物を1種類以上含み、前記金属酸化膜が酸化タンタルである。或いは、前記金属ソースが、Al(CH₃)₃を含み、前記金属酸化膜が酸化アルミニウムである。或いは、前記金属ソースが、TiCl₄、又は、Ti(N(CH₃)₂)₄を含み、前記金属酸化膜が酸化チタンである。或いは、前記金属ソースが、Hf(N(CH₃)₂)₄、Hf(N(C₂H₅)(CH₃))₄、及びHf(N(C₂H₅)₂)₄から成る群から選択される化合物を1種類以上含み、前記金属酸化膜が酸化ハフニウムである。或いは、前記金属ソースがNbCl₅、NbF₅、及びNb(N(C₂H₅)₂)₃からなる群から選択される化合物を1種類以上含み、前記金属酸化膜が酸化ニオブである。

【0023】

本発明の好適な実施態様では、前記第1の工程と前記第2の工程との間に、酸化性ガスを前記單原子層の表面に供給する第3の工程を更に有する。これにより、シード層を構成する金属に結合し、金属酸化膜に含まれない元素を、第2の工程に移行する前に、酸化性ガスで置換することができる。従って、より不純物が少なく、良好な膜質を有する金属酸化膜を形成することができる。

【0024】

本発明は、好適には、前記下地膜が、シリコン基板、ポリシリコン膜、シリコン塗化膜、又は、金属膜である。これにより、良好な金属酸化膜が得られる。また、本発明は、好適には、前記下地膜が容量素子の下部電極であり、前記金属酸化膜が容量絶縁膜であり、更に、該容量絶縁膜上に容量素子の上部電極が形成される。この場合、上記本発明の特性を有する金属酸化膜からなる容量絶縁膜を形成することができる。

【0025】

【発明の実施の形態】

以下、図面を参照し、本発明の実施形態例に基づいて、本発明を更に詳細に説明する。

【0026】

第1実施形態例

本実施形態例は本発明を酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜の形成方法に適用した実施形態の一例であり、図1（a）～（c）はその様子を示す断面図である。本実施形態例では、容量絶縁膜を形成する前段階の工程として、容量絶縁膜の下地膜を形成するまでの工程を行う。この前工程は以下のように行われる。先ず、図1（a）に示すように、シリコン基板11上に酸化シリコン膜から成る第1層間絶縁膜12を形成する。次に、第1層間絶縁膜12を貫通してシリコン基板11に到達するコンタクト孔13aを形成した後、コンタクト孔13aをpドープ・ポリシリコンで埋め込み、コンタクトプラグ13を形成する。

【0027】

次いで、図1（b）に示すように、第1層間絶縁膜12及びコンタクトプラグ13上に、酸化シリコン膜から成る第2層間絶縁膜14を形成する。続いて、第2層間絶縁膜14を貫通して、第1層間絶縁膜12及びコンタクトプラグ13に到達するノード孔15aを形成する。

【0028】

次いで、ノード孔15aが形成された第2層間絶縁膜14上に、下部電極を成す、pドープ・ポリシリコンからなるHSG（Hemi Spherical Grain）層15を形成する。続いて、RTN（Rapid Thermal Nitridation）法を用いHSG層1

5の表面を塗化して、下地膜として塗化シリコン膜16を形成する。

【0029】

次に、容量絶縁膜の形成に移行する。図2は、容量絶縁膜の形成を行う装置を示す平面図である。同図中、第1反応チャンバ22はALD法による成膜等が可能なチャンバで、第2反応チャンバ23はCVD法による成膜等が可能なチャンバである。また、トランスファチャンバ24は、容量絶縁膜を形成するウエハ（基板）21を移動させるためのチャンバで、ウエハ（基板）21を第1反応チャンバ22と第2反応チャンバ23との間で移動させるロボットアーム25を有し、通常時、真空に保たれている。尚、同図中、容量絶縁膜以外の形成に必要な装置については図示していない。

【0030】

図3は、本実施形態例の容量絶縁膜の形成方法を示すフローチャートである。先ず、RTN処理後のウエハ21を第1反応チャンバ22に移動し、基板温度を300℃に、且つ第1反応チャンバ22内の気圧を400Paに保持しつつ、流量50SCCMのH₂Oガスを10秒間供給する（ステップS1）。これにより、図4（a）に示すように、塗化シリコン膜16の表面にOH基が結合する。続いて、N₂ガスを流量2SLMで供給して、図4（b）に示すように、未反応のH₂Oガスを第1反応チャンバ22からバージする（ステップS2）。続いて、真空引きを10秒間行う（ステップS3）。

【0031】

次いで、第1反応チャンバ22にTaCl₅ガスを、流量50SCCMで10秒間供給する（ステップS4）。これにより、図4（c）に示すように、塗化シリコン膜の表面に結合したOH基中のH原子と、TaCl₅ガスのTaCl₄基とが置換し、塗化シリコン膜16の表面にO原子と結合した単層（1分子層）のTaCl₄基からなるシード層が形成される。このようにして形成されたシード層は、ALD法で成膜する場合と同様に、均一な膜厚及び良好な膜質を有する。続いて、N₂ガスを流量2SLMで供給して、図4（d）に示すように、未反応のTaCl₅ガスを第1反応チャンバ22からバージする（ステップS5）。続いて、真空引きを10秒間行う（ステップS6）。

【0032】

次いで、ウエハ21をトランスファチャンバ24を経由させて第2反応チャンバ23に移動し、CVD法により、基板温度を430℃、第2反応チャンバ23内の圧力を400Paに保持しつつ、第2反応チャンバ23に流量200mg/minのTa(OC₂H₅)₅ガスと、流量1.5SLMのO₂ガスとを同時に供給する（ステップS7）。これにより、基板表面のTaCl₄基のCl原子とO₂分子とが置換し、TaO₂層が形成される。更に、この上に酸化タンタル膜のバルク層の成長が進み、図1(c)に示す酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜17を形成することができる。

【0033】

この場合、CVD法で形成される酸化タンタル層とそのシード層との材質が同じであるため、核の形成なくして堆積が可能となる。例えば、4分程度のガスの供給を行うことにより、膜厚10nm程度の酸化タンタル膜を得ることができる。更に、容量絶縁膜17上に上部電極としてTiN膜18などを形成することにより、容量素子19を形成することができる。

【0034】

本実施形態例の容量絶縁膜の形成方法では、同じ材質を有するシード層上に酸化タンタル膜のバルク層を成長させるため、従来のCVD法のように下地膜上に点在する核を形成する必要がなく、良好な段差被覆性及び膜質を有する容量絶縁膜を形成することができる。このように、シード層の形成にのみALD法と同様の方法を用い、その後のバルク層の成長にはCVD法を用いて成長させるので、スループット高く容量絶縁膜を形成できる容量絶縁膜の形成方法を実現している。

【0035】

尚、本実施形態例では、ステップS1からステップS6を第1反応チャンバ22で行い、ステップS7を第2反応チャンバ23で行うものとしたが、ステップS1からステップS6とステップS7との成膜温度（基板温度）差が小さい場合には、ステップS1からステップS7までの工程を1つの反応チャンバで連続して行ってもよい。例えば、温度差が40℃以下の場合には、基板温度を変化させ

る時間も短いので、1つの反応チャンバ内で連続して行っても、大きなスループットを維持することができる。

【0036】

図5は、本実施形態例の容量絶縁膜の形成方法、CVD法、及びALD法を用いてそれぞれ形成された、酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜の経時絶縁破壊（TDDB：Time Dependent Dielectric Breakdown）試験の結果を示すグラフである。同図中、縦軸はWeibull分布を、横軸は絶縁破壊が発生した時間（秒）を示し、それぞれ、40個程度のサンプルの絶縁破壊時間をWeibull分布に従って並べたものである。試験は、何れのサンプルも容量絶縁膜の膜厚が10nm程度、周囲温度が85℃で、容量絶縁膜に対するストレス電圧が4.6Vの条件下で行った。

【0037】

同図によると、本実施形態例の容量絶縁膜の形成方法を用いて形成された容量絶縁膜は、CVD法を用いて形成された容量絶縁膜と比較して絶縁性が大幅に向上了し、かつALD法を用いて形成された容量絶縁膜とほぼ同様の、良好な絶縁性を示している。

【0038】

ALD法では、容量絶縁膜の成長にあたり、所要時間を短縮するために1分子層を成長させる1サイクルあたりの時間を短く設定する必要があり、実際には良好な容量絶縁膜を形成する時間が十分に確保できないという事情があった。しかし、本実施形態例では、容量絶縁膜全体の形成時間が少ないため、シード層の形成に十分な時間を取ることができるというメリットがある。そして、良好なシード層上にバルク層を形成することにより、良好な容量絶縁膜を得ることができる。

【0039】

第2実施形態例

本実施形態例は本発明を酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜の形成に適用した実施形態の一例であり、第1実施形態例のステップS1で、同様の条件で、H₂Oガスに代えて活性酸素ガスが供給されることを除いては、前述の第1実施形態

例と同様である。

【0040】

本実施形態例では、ステップS1で活性酸素ガスが供給されることにより、塗化シリコン膜16の表面に酸化によって酸素が結合する。そして、ステップS4でTaC₁₅ガスが供給されることにより、塗化シリコン膜16の表面に結合した酸素と、TaC₁₅ガスのTaC₁₄基とが結合して、塗化シリコン膜16の表面にO原子と結合する単層のTaC₁₄基からなるシード層が形成される。従って、本実施形態例では、第1実施形態例と同様に、同じ材質を有するシード層上に酸化タンタル膜のバルク層を成長させるので、下地膜上に点在する核を形成せず、第1実施形態例と同様の効果を得ることができる。

【0041】

第3実施形態例

本実施形態例は本発明を酸化タンタル膜からなる容量絶縁膜の形成に適用した実施形態の一例であり、図6は、本実施形態例における容量絶縁膜の形成方法を示すフローチャートである。本実施形態例に係る容量絶縁膜の形成方法は、第1実施形態例のステップS6の後に、ステップS1～ステップS3と同様の工程であるステップS1'～ステップS3'が繰り返されることを除いては、前述の第1実施形態例と同様である。

【0042】

即ち、本実施形態例では、ステップS6の後に、ステップS1と同様の条件でH₂Oガスを供給する。これによって、TaC₁₄基中のC1原子がOH基に置き換わる（ステップS1'）。次に、ステップS2と同様の条件でN₂ガスを供給して、残存するH₂Oガス、及びステップS1'で置換されたC1原子（HC1ガス）を第1反応チャンバ22からバージする（ステップS2'）。続いて、ステップS3と同様の条件で真空引きを行う（ステップS3'）。

【0043】

本実施形態例によれば、ステップS6の後にステップS1'からステップS3'を行うことにより、ステップS1'でTa原子と結合しているC1原子をOH基で置換し、かつステップS2'及びステップS3'で置換されたC1原子（H

C1ガス) を第1反応チャンバ22から完全に排出した後にステップS7に移行するので、C1原子による不純物が容量絶縁膜中に混在することが抑制され、より良好な膜質を有する容量絶縁膜を形成できる。

【0044】

尚、第1実施形態例～第3実施形態例では、金属ソースとしてTaC15を用いたが、金属ソースとしてTaF5、Ta(N(C2H5)2)3などを用いることもできる。また、金属ソースとしてそれぞれAl、Ti、Hf、及びNbの金属化合物を用いることにより、酸化アルミニウム、酸化チタン、酸化ハフニウム、及び酸化ニオブからなる金属酸化膜をそれぞれ形成することができる。例えば、金属ソースとしてAl(CH3)3を用いることにより酸化アルミニウムを、金属ソースとしてTiCl4、Ti(N(CH3)2)4を用いることにより酸化チタンを、金属ソースとしてHf(N(CH3)2)4、Hf(N(C2H5)(CH3))4、Hf(N(C2H5)2)4を用いることにより酸化ハフニウムを、金属ソースとしてNbCl5、NbF5、Nb(N(C2H5)2)3を用いることにより酸化ニオブを、それぞれ形成することができる。

【0045】

第1実施形態例～第3実施形態例では、酸化性ガスとしてH2Oガス又は活性酸素を用いたが、酸化性ガスとしてO2、オゾン、N2Oを用いることもできる。或いは、弗酸を用いて弗酸処理を行っても良い。また、第1実施形態例～第3実施形態例では、RTN法により形成された窒化シリコン膜上に金属酸化膜を形成したが、例えば、シリコン基板、ポリシリコン膜、又は、金属膜上にも上記実施形態例と同様の形成方法により、金属酸化膜を形成することができる。

【0046】

以上、本発明をその好適な実施形態例に基づいて説明したが、本発明の金属酸化膜の形成方法は、上記実施形態例の構成にのみ限定されるものではなく、上記実施形態例の構成から種々の修正及び変更を施した金属酸化膜の形成方法も、本発明の範囲に含まれる。

【0047】

【発明の効果】

本発明の金属酸化膜の形成方法によれば、下地膜の表面に金属ソースを供給しシード層を形成する第1の工程と、CVD法を利用して、シード層の表面にバルク層を堆積する第2の工程とを有することにより、第2の工程では、第1の工程で形成されたシード層の表面に、シード層と同じ材質を有するバルク層を堆積するので、核の形成を要することなくバルク層の堆積が可能となり、良好な段差被覆性及び膜質を有する金属酸化膜を形成できる。また、シード層の形成にのみALD法と同様の方法を用い、バルク層の成長には、CVD法を用いて金属酸化膜を成長させるので、上記特性を有する金属酸化膜をスループット高く形成できる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

(a)～(c)は、第1実施形態例に係る、容量素子の製造工程段階をそれぞれ示す断面図である。

【図2】

第1実施形態例に係る、容量絶縁膜の形成に用いる装置を示す平面図である。

【図3】

第1実施形態例の容量絶縁膜の形成方法を示すフローチャートである。

【図4】

(a)～(d)は、第1実施形態例に係る、容量絶縁膜が形成される各段階の化学反応をそれぞれ示す断面模式図である。

【図5】

第1実施形態例に係る容量絶縁膜の形成方法により形成された容量絶縁膜の経時絶縁破壊(TDDB)試験の結果を示すグラフである。

【図6】

第3実施形態例の容量絶縁膜の形成方法を示すフローチャートである。

【図7】

特許文献1に記載のALD法による容量絶縁膜の形成手順を示すフローチャートである。

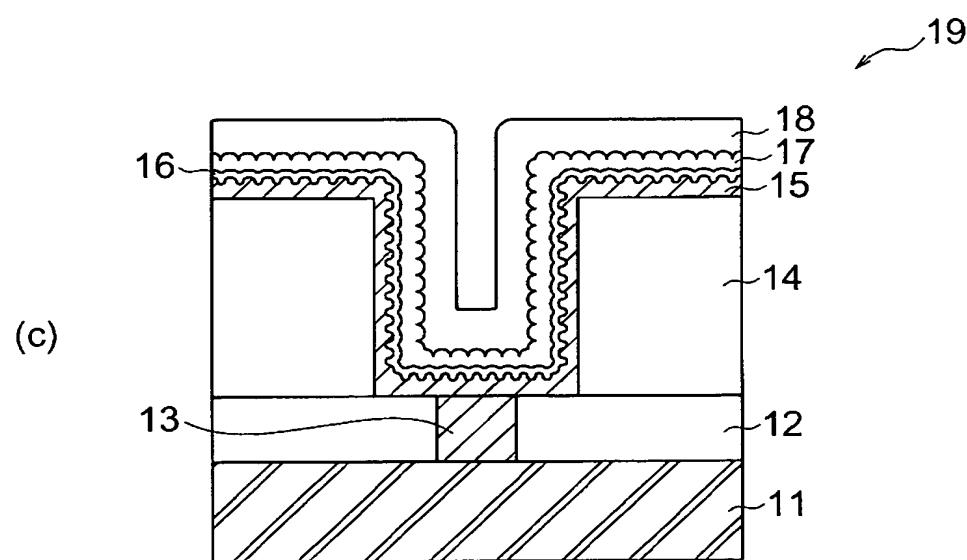
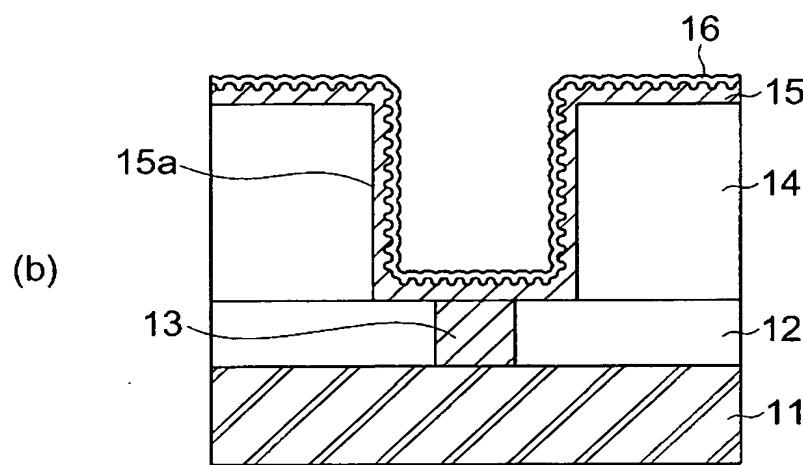
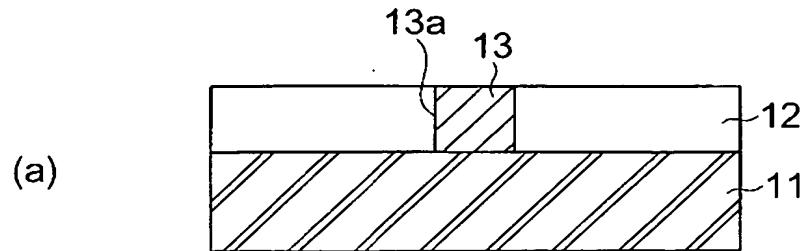
【符号の説明】

- 1 1 : シリコン基板
- 1 2 : 第1層間絶縁膜（酸化シリコン膜）
- 1 3 : コンタクトプラグ
- 1 3 a : プラグ孔
- 1 4 : 第2層間絶縁膜（酸化シリコン膜）
- 1 5 : HSG膜（pドープ・ポリシリコン）
- 1 5 a : ノード孔
- 1 6 : 窒化シリコン膜
- 1 7 : 容量絶縁膜
- 1 8 : TiN膜
- 1 9 : 容量素子
- 2 1 : ウエハ（基板）
- 2 2 : 第1反応チャンバ
- 2 3 : 第2反応チャンバ
- 2 4 : トランスマスクチャンバ
- 2 5 : ロボットアーム

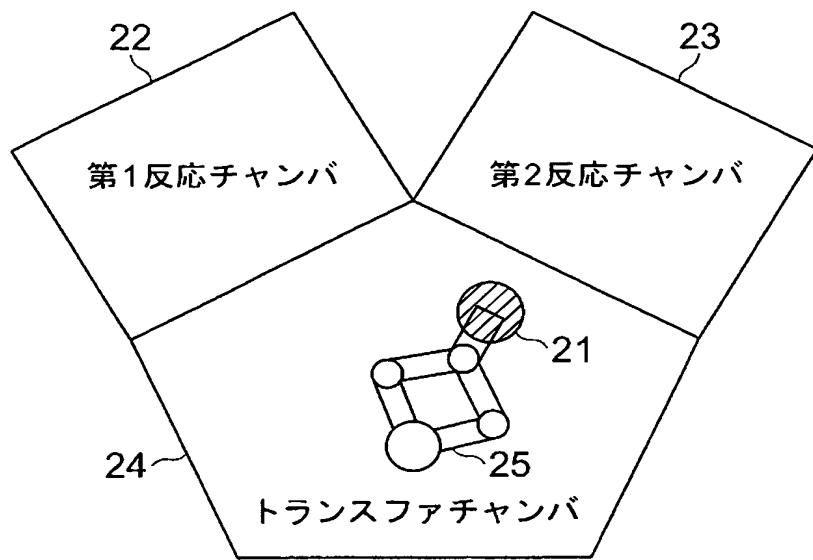
【書類名】

図面

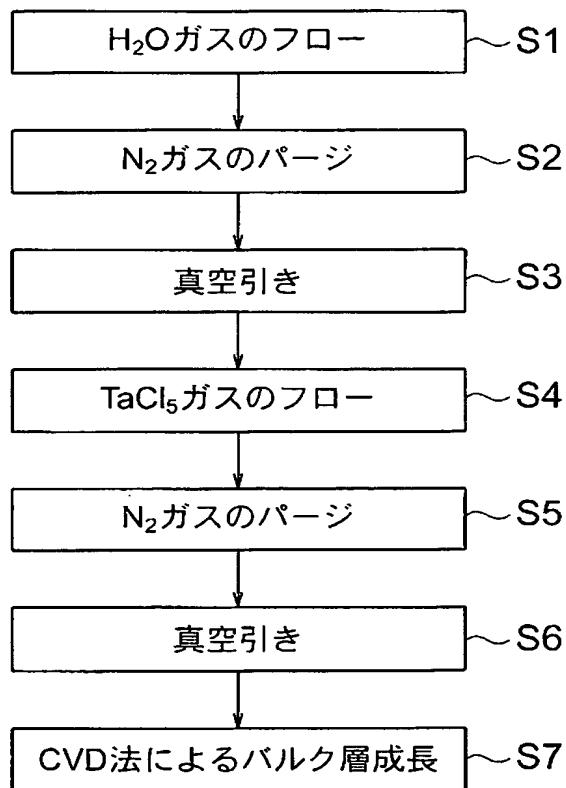
【図1】



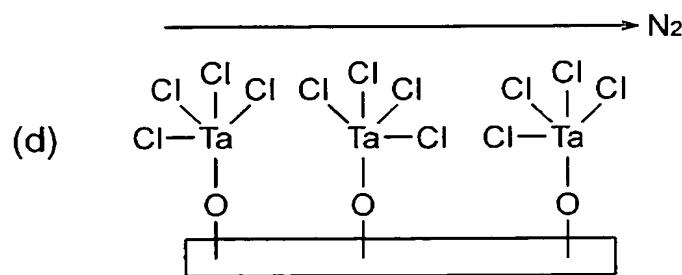
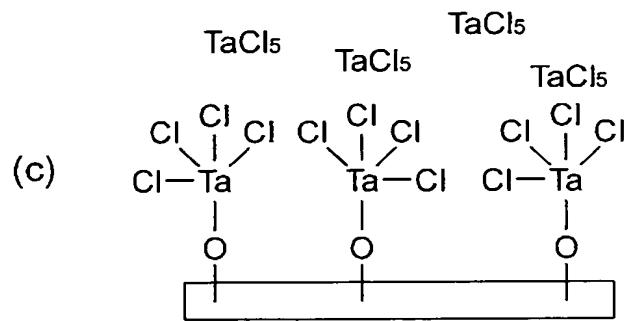
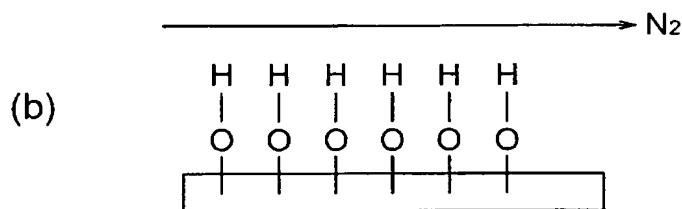
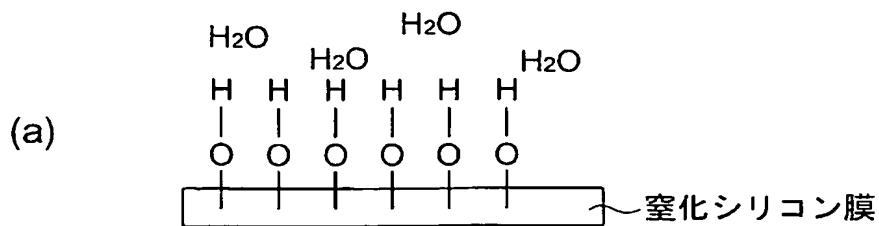
【図2】



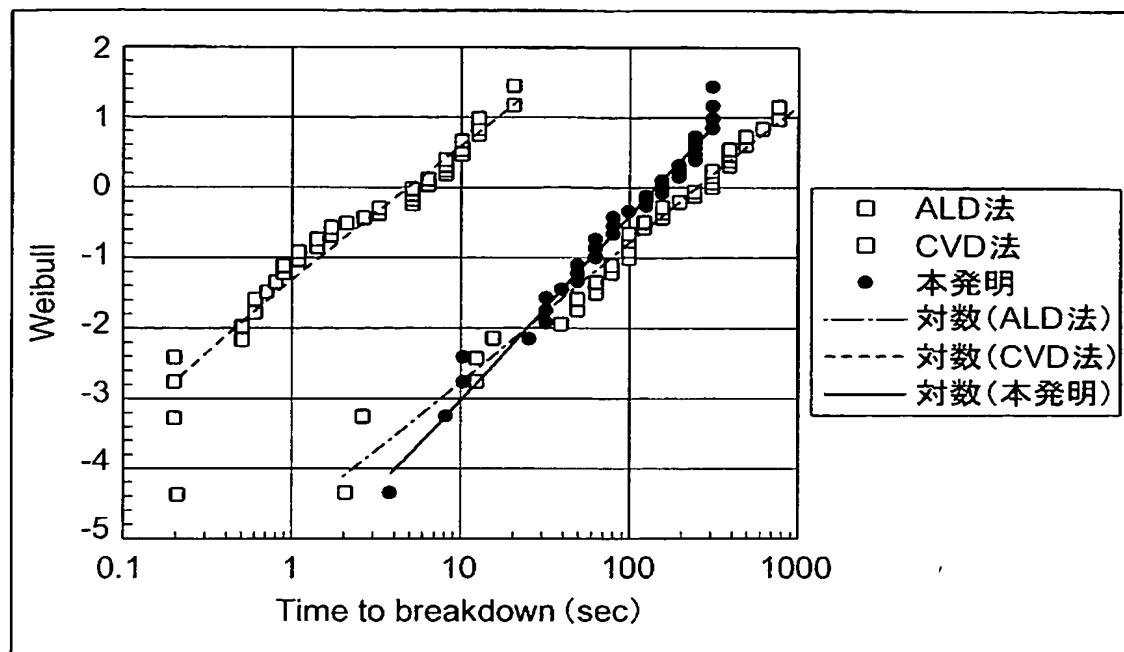
【図3】



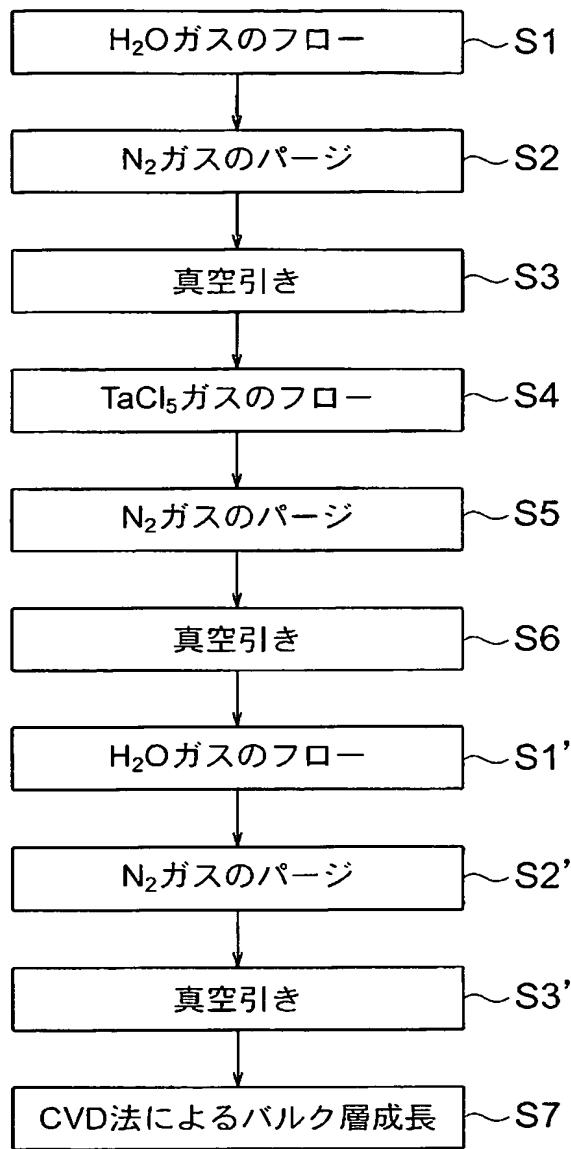
【図4】



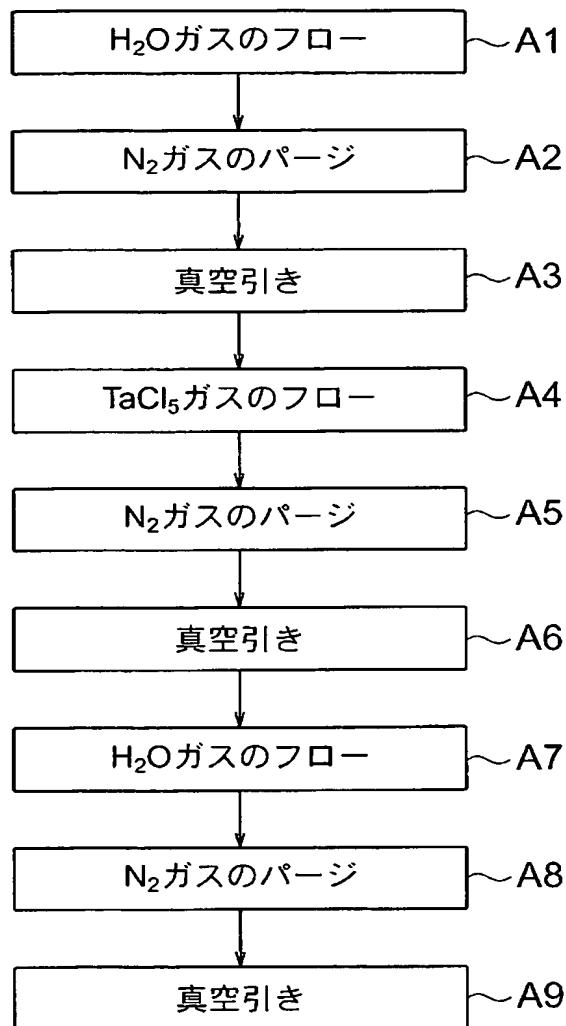
【図5】



【図6】



【図7】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 良好な段差被覆性と膜質とを有する金属酸化膜をスループット高く形成する、金属酸化膜の形成方法を提供する。

【解決手段】 金属酸化膜の形成方法は、下地膜上に加熱されたH₂Oガスを供給して、下地膜の表面を酸化させる工程（ステップS1）と、TaCl₅ガスを供給し、TaCl₅ガスを、酸化させた下地膜の表面で反応させ、1分子層のTaCl₄基からなるシード層を形成する工程（ステップS4）と、CVD法を用いて、シード層上に酸化タンタル膜のバルク層を成長させる工程（ステップS7）とを備える。

【選択図】 図3

特願 2003-087577

出願人履歴情報

識別番号 [500174247]

1. 変更年月日 2000年 7月12日

[変更理由] 名称変更

住所 東京都中央区八重洲2-2-1
氏名 エルピーダメモリ株式会社